

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-202074

(43)Date of publication of application : 09.08.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087

(21)Application number : 07-010766

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.01.1995

(72)Inventor : HAYASHI KENJI  
KAMIYAMA MIKIO  
KIKUCHI TOMOE

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide such an electrostatic charge image developer to form a multicolor or full-color image that images with stable tone can be realized for a long time without roughening of images, images with stable tone can be realized for a long time in a non-contact multiple developing and lump transfer process which is advantageous to make a device small in size and to prevent misalignment of colors, and good and stable transfer property and good resistance against electrostatic offset are realized.

CONSTITUTION: The developer consists of toner particles and fine particles having a smaller particle size than the volume average particle size of the toner particles. The fine particles are inorg. fine particles having 30-50nm volume average particle size and flat org. fine particles having  $\geq 200^\circ$  C starting temp. for flowing and 50-10000nm diameter of the flat face. It is preferable that at least one flat face of the flat org. fine particle has a dent, the diameter D of the flat face having the dent is 50-1000nm and D/d, wherein d is the thickness of the particle, is 1.5-5.0. The toner particles has 3-10 $\mu$ m volume average particle size and are produced by a polymn. method.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-202074

(43) 公開日 平成8年(1996)8月9日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08			
	9/087			
			G 0 3 G	9/ 08
				3 7 4
				3 7 2
				3 8 4
			審査請求	未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-10766

(22) 出願日 平成7年(1995)1月26日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 林 健司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 神山 幹夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 菊地 智江

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 静電荷現像剤

(57) 【要約】

【目的】 マルチカラーやフルカラーの画像形成を行うにあたり、長期に亘って画像の荒れのない安定した色調の画像を実現し、又、装置の小型化及び色ずれ防止に有利な非接触多重現像・一括転写プロセスにおいて、長期に亘って安定した色調の画像を実現し、良好で安定した転写性、良好な耐静電オフセット性を実現する静電荷現像剤を提供する。

【構成】 トナー粒子と該トナー粒子の体積平均粒径より小さい粒径の微粒子を混合してなり、該微粒子が体積平均粒径30~150nmの無機微粒子、及び、流出開始温度が200℃以上で、偏平面の直径が50~1000nmである偏平有機微粒子とからなる静電荷現像剤、偏平有機微粒子の少なくとも1方の偏平面に凹部を有し、該凹部を有する偏平面の直径Dが50~1000nmであって、粒子の厚さdとするときの(D/d)が1.5~5.0であること、及びトナー粒子が、重合法で生成された体積平均粒径3~10μmの粒子であること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー粒子と該トナー粒子の体積平均粒径より小さい粒径の微粒子を混合してなり、該微粒子が体積平均粒径30～150nmの無機微粒子、及び、流出開始温度が200℃以上で、偏平面の直径が50～1000nmである偏平有機微粒子とからなることを特徴とする静電荷現像剤。

【請求項2】 偏平有機微粒子の少なくとも一方の偏平面に凹部を有し、該凹部を有する偏平面の直径Dが50～1000nmであって、粒子の厚さdとするときの(D/d)

が1.5～5.0であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は静電荷現像剤に関し、特に電子写真用カラートナーに有用な静電荷現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、複写機において、2色以上のマルチカラーもしくはフルカラーの画像複写技術が急速に発展しつつあり、様々な検討及び実用化がなされている。一般に、フルカラー画像の形成は、イエロー、マゼンタ、シアン及び必要に応じてブラック等、最低3色の基本となる色に分解し、重ね合わせることに由り行うが、重ね合わせ比率が異なると色調が大きく変化するため、常に重ね合わせ比率を一定に保つ必要がある。そのため

には、単色現像トナー量が一定に保てる様に現像トナー量を支配する帯電量を長期に亘って安定化させる必要がある。

【0003】又、マルチカラー及びフルカラーのいずれの場合も、潜像形成体上の潜像を各単色トナーで複数回現像し、且つ既成の他の色の画像を乱さないように、潜像形成体に形成した単色トナー画像層を一旦中間転写体に一層ずつ転写して、改めて紙等の転写材に再転写する方法が行われて来た。しかしながらこの方法は、装置が大型化し、色ずれを起こし易い。

【0004】このような問題を解決するため、潜像形成体に対して現像剤を非接触の状態に保ちながら単一のトナー画像を現像し、潜像形成体上に全カラートナー画像層を重ね合わせた後、中間転写体を用いることなく直接紙等の転写材に一括転写し、定着する方法が提案されている。しかし、潜像形成体に対して現像剤を非接触状態にすると、トナー、キャリア間の物理的接着力が現像を阻害し、現像トナー量が減少し、濃度不足を招く。

【0005】非接触方式の上記問題を解決するため、特開昭62-182775号等には、交番電界を掛け、無機微粒子外添剤を添加し、物理的接着力を低減させる方法が提案

されている。この方法を用いると、確かに初期には現像性が向上するが、時間の経過に伴って外添剤のトナー内への埋没等が起こって現像性が低下し、画像濃度の低下を引き起こす。又、潜像形成体上に多層現像して一括で転写するので、紙等に転写するまでのトナー、潜像形成体間の接触時間が長くなり、トナー、潜像形成体間の静電的引力、物理的接着力が増大し転写不良が生じる。

【0006】一方、定着ローラの表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラ表面をトナーに対して離型性の優れたシリコンゴム等の材料で形成し、更にその表面にオフセット防止及びローラ表面の疲労防止の為にシリコンオイルの様な離型性の液体の薄膜で被覆することが行われ、特に、フルカラー画像においては光沢のある画像が求められているため、シリコンオイルを微量塗布する方法が用いられている。

【0007】しかしながら、シリコンオイルを微量塗布するために、ローラ表面が部分的に正に帯電し、圧着ローラ表面上に負帯電性のトナーが静電的付着力によって付着して発生するオフセットに対しては、無機微粒子単独の系では効果がなく、耐静電オフセット性の向上が望まれている。

【0008】このような帯電態様が関与する現象には現像剤に有機微粒子を用いる試みがなされており、20～200nmの有機微粒子を用いることにより帯電の立ち上がり応答性、帯電の安定性、カブリ防止性を向上し(特開平4-9865号)、又、50～5000nmの有機微粒子の添加によりクリーニング不良、トナーフィルミング、画像濃度低下やカブリを防止すること(特開平2-3172号)、更に、軟化点がバインダーよりも高く、140℃以下である有機微粒子を用い、低温定着性、耐ブロッキング性、耐オフセット性、クリーニング性、静電オフセット性を改良(特開平4-44052号)する技術、バインダーと逆極性に帯電する有機微粒子と正、負の摩擦帯電部位を有するシリカを混用し、環境依存性が少なく、摩擦帯電性を安定ならしめる(特開平4-142558号)技術等が提案されている。

【0009】が、これらはいずれも未だ充分な性能を得られるものではない。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情によりなされたものであり、その目的は、マルチカラーやフルカラーの画像形成を行うにあたり、長期に亘って画像の荒れのない安定した色調の画像を実現し、又、装置の小型化及び色ずれ防止に有利な非接触多重現像・一括転写プロセスにおいて、長期に亘って安定した色調の画像を実現し、良好で安定した転写性、良好な耐静電オフセット性を実現する静電荷現像剤を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、トナー粒子と該トナー粒子の体積平均粒径より小さい粒径

の微粒子を混合してなり、該微粒子が体積平均粒径30～150nmの無機微粒子、及び、流出開始温度が200℃以上で、偏平面の直径が50～1000nmである偏平有機微粒子とからなる静電荷現像剤、偏平有機微粒子の少なくとも1方の偏平面に凹部を有し、該凹部を有する偏平面の直径Dが50～1000nmであって、粒子の厚さdとするときの $(D/d)$ が1.5～5.0であること、及びトナー粒子が、重合法で生成された体積平均粒径3～10 $\mu$ mの粒子であること、によって達成される。

【0012】本発明の態様は2成分系現像剤を用いる非接触現像法においても最も効果を発揮する。

【0013】以下、本発明について詳述する。

【0014】2成分現像剤では、帯電性を確保するために一般に外添剤を用いる。帯電性はキャリアと接する外添剤最表面に支配され、外添剤の表面の帯電性を制御することによりコントロールできるが、外添剤の粒径が小さすぎたり、外部からの衝撃によりトナー中に埋没したりすると、トナー表面とキャリアが接触し、トナーの帯電性が関与し始め、帯電性のばらつきが生じ、又接触に伴う物理的付着の増大によって画像濃度低下を引き起こす。

【0015】従って、外部からの衝撃に対してトナー内に埋没しにくい大粒径の外添剤を用いることで埋没は低減できる。しかし、無機微粒子単独では、帯電性は確保できるが比重が大きいため固着されにくく、物理的付着力を低減できるほどの個数量を加えられない。又、有機微粒子単独では、比重が小さいためトナーへの付着力は増大するが、帯電性は確保できない。従って、単一の外添剤では、帯電性の安定化、及び画像濃度の安定化をはかるのが難しい。

【0016】これに対し、本発明の如く、大粒径の外添剤として、無機微粒子と有機微粒子を併用することで、粒径が大きくなったことによる外添剤の埋没の緩和に加え、トナー表面に存在する大粒径の外添剤の個数量を、付着性の高い有機微粒子で稼ぐことができるため、一層の物理的付着力の低減がはかれる。更に、有機微粒子は、弾性力により埋没しにくいため、無機微粒子の埋没を緩衝する効果がある。結果としてトナーの帯電性を安定させ、更に無機微粒子単独の系に比べ現像性を安定させる効果が非常に大きくなる。

【0017】その効果は2つの外添剤の粒径に大きく関係しており、十分な効果を発揮するためには、無機微粒子としては、体積平均粒径が30nm以上、150nm以下であることが必要である。無機微粒子の粒径が30nm未満では外添剤の埋没が生じ、帯電量変化及びトナーキャリア間の物理的接着力の変化による画像濃度変化が生じる。又、一括転写においては転写不良も発生する。150nmより大きい範囲では外添剤の自重と物理的付着力のバランスが悪く、トナー表面から離脱し機内汚染や潜像形成体表面の汚染を招く。帯電量の制御は、例えば、微粒子の

選択、チタンカップリング剤やシランカップリング剤等の微粒子の表面処理剤の選択により制御できる。

【0018】有機微粒子は、偏平粒子であることが必要である。本発明による偏平粒子とは、球形粒子表面に少なくとも1面の凹部分が存在する粒子であり該凹部分の直径Dが50～1000nmであって、粒子の厚さdとするときの $(D/d)$ が1.5～5.0であることを言う。有機微粒子を偏平とすることによりトナー粒子との接触面積が増加し、外添剤の埋没が抑制される。又、有機微粒子の体積平均粒径は50nm以上、1000nm以下であることが必要であり、有機微粒子の粒径が50nm未満では外添剤が埋没し、1000nmより大きければトナーの付着性の低下に加え、無機微粒子の帯電を阻害するため現像に必要な帯電量が得られない。更に、有機微粒子のフローテスターにおける流出開始温度が200℃未満であると、外部からの衝撃により有機微粒子が変形し、無機微粒子の埋没も促進され、帯電量が安定に推移せず、物理的付着力が増大する。更に、定着ローラにオイルを微量塗布した熱ローラ定着方式においても、トナーが紙に定着される際に、有機微粒子と一緒に溶けて静電オフセットを防止する効果が得られない。本発明に於ける、有機微粒子の流出開始温度は、フローテスターCFT-500C(島津製作所製)を用いて測定されたものであり、1 $\text{cm}^2$ の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながらブランジャにより20kg/ $\text{cm}^2$ の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出す様にしたときに、試料がノズルより流出を開始する温度である。

【0019】本発明に係る前記外添剤の添加量は樹脂粒子100部に対して、無機微粒子は0.5～5.0部、有機微粒子は0.1～5.0部が好ましい。前記の添加量下限未満では、添加量不足のため物理的付着力の低減にはつながらない。又、上限を越えると、外添剤がトナーに固着されないため、遊離外添剤が多くなり機内汚染や潜像形成体表面の汚染を招く。

【0020】本発明に係る無機、有機微粒子外添剤の体積平均粒径は、粒度分布測定装置ELS-800(大塚電子(株)製)により粒度分布を測定して求めたものである。

【0021】本発明に用いられる無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の微粒子を挙げることができるが、その帯電性及び比重からシリカ微粒子が好ましい。更に、環境依存性の観点から疎水化処理されていることが好ましい。又、流動性を改善するために、他の無機微粒子を添加混合してもよい。

【0022】本発明に係る有機微粒子の製造方法については、特公平2-14222号の記載を参照することができる。即ち、ビニル単量体(a)を乳化重合して重合体エマルジョンを製造し、次いでこのエマルジョン0.5～50重量部を種粒子として、単量体(b)99.5～50重量部を、非水溶性有機溶媒とともに添加し乳化重合すること

により得られる。

【0023】種粒子の製造に用いられるビニル単量体 (a) としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリル等のビニルシアン化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物等を使用することができる。又、エマルジョンの安定性付与等のために、これら単量体とともに(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類；スチレンスルホン酸ナトリウム等の不飽和スルホン酸塩類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；若しくは(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の官能性単量体を使用することができる。又、必要に応じて架橋性単量体を使用することもでき、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバントリメタクリレート等の重合性不飽和結合を一分子中に2つ以上有する単量体が挙げられる。架橋性単量体は上記ビニル単量体に対して、好ましくは10重量%以下、更には5重量%以下で使用する事ができる。

【0024】ここに言う「単量体(a)」は上記の各単量体をすべて含む概念である。

【0025】これらのビニル単量体は1種又は2種以上で使用できるが、2種以上で用いるのが好ましい。

【0026】種粒子の製造に際し、重合の際に分子量調整剤として、 $\alpha$ -デシルメルカプタン等のメルカプタン類、四塩化炭素等のハロゲン化炭素類を、単量体に対して0.05~5.0重量%、好ましくは0.4~3.0重量%添加してもよい。種粒子エマルジョンの製造は、通常の乳化重合法により行われる。用いられる界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホ琥珀酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホ琥珀酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等のアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤が単独に又は組み合わせて使用される。界面活性剤の使用量は特に制限されないが、通常、総単量体に対して0.1~10重量%である。

【0027】重合開始剤としては、通常の乳化重合に使用されているものであればよく、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類；ベンゾイルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化化合物類；アゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ化合物類、等が挙げられる。必要に応じて還元剤と組み合わせて、レドッ

クス系開始剤として使用することもできる。種粒子エマルジョンを製造するには通常、前記の界面活性剤、重合開始剤の存在下に、各種の単量体(a)を一括、分割或いは連続的に滴下して重合を行う。その際、重合は窒素バージ下に重合温度20~90℃で行われる。

【0028】この様にして生成した種粒子0.5~50重量部に対して、単量体(a)と同じ又は異なる組成の必要により架橋性単量体を含むビニル単量体(b)99.5~50重量部を引き続いて一括に、又は分割して、或いは連続的に添加する。この際、有機溶剤は架橋性単量体を含むビニル単量体と混合して添加するか、単独に一括して最初に添加するかの、いずれかで添加される。

【0029】この様にして単量体(a)及び単量体(b)からなる凹部を有する偏平状エマルジョン粒子が得られるが、単量体(a)と単量体(b)の重量比は0.5/99.5~50/50の範囲で重合が行われる。上記以外の範囲では凹部を有する偏平状粒子が得られない。

【0030】ビニル単量体(b)としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリル等のビニルシアン化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物、等が用いられる。

【0031】又、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類；スチレンスルホン酸ナトリウム等の不飽和スルホン酸塩類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類若しくは(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の官能性単量体を上記単量体と併用することもでき、この場合はエマルジョンに安定性が付与される。官能性単量体を使用する場合は上記単量体に対して、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。官能性単量体を20重量%以上使用すると、二次粒子が生成しやすくなり、又、耐水性が低下してしまう。

【0032】又、必要に応じて架橋性単量体を使用することができる。かかる架橋性単量体は、上記単量体と共重合可能な架橋性単量体、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバントリメタクリレート等の重合性不飽和結合を一分子中に2つ以上有する単量体が挙げられる。この際、添加する上記ビニル単量体に対して、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。架橋性単量体を使用することにより、耐ブロッキング性、耐熱性、耐溶剤性等が改良されるが、20重量%以上使用すると、重合が円滑に進行せず、多量の凝集物が生成してしまう。

【0033】ビニル単量体(b)は上記単量体をすべて

含む概念であり、その組み合わせは自由であるが、得られる重合体のガラス転移点温度は50°C以上が好ましく、より好ましくは70°C以上である。この様な意味から、スチレン、メタクリル酸メチルを単独に又は組み合わせて、用いることが好ましい。

【0034】又種粒子の製造のときと同様に、分子量調節剤として前述の連鎖移動剤を添加することもできる。

【0035】ここで、同時に添加される有機溶剤は、20°Cにおける水との界面張力が48dyne/cm以上である必要があり、この点から、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、i-オクタン、n-オクタン、n-デカン及びi-クロロデカン等の（ハロゲン化）脂肪族炭化水素類の中から少なくとも1種選択される。添加する有機溶剤の水との界面張力が48dyne/cm未満であると凹部を有する偏平状粒子にならず、球状粒子が生成しやすくなる。

【0036】以上の様にして選択された有機溶媒を、種粒子と必要によって添加される架橋性単量体を含むビニル単量体（b）の総量に対して好ましくは1~50重量%、より好ましくは5~20重量%を重合時に添加する。1重量%未満の添加では球状粒子が生成し、50重量%を

【0037】この様にして得られた偏平面の直径Dは50~1000nmであり、且つ、粒子の厚さdとの比（D/d）が1.5~5.0の範囲にある。D及び（D/d）は種粒子の粒子径及び単量体（b）の重量比によって決定される。例えば、単量体（b）を種粒子に対して多くすると、D及び（D/d）が大きくなる。

【0038】この様にして得られたエマルジョン粒子から有機溶媒が除去される過程で本発明の凹部を有する偏平状エマルジョン粒子が生成する。有機溶媒はエマルジョンの乾燥過程で水と一緒に除去されるが、水蒸気蒸留を行えば、エマルジョンの状態のまま除去することもできる。

【0039】本発明に用いるトナー粒子は、重合法で生成されたトナーが使用される。使用される重合法は、一般的な懸濁重合、乳化重合、溶液重合、ソープフリー重合等が挙げられ、好ましくはラテックス粒子と着色剤を混合、或いは着色剤とラテックス粒子を複合した着色剤複合重合体粒子を複数個会合した後、ラテックスのガラス転移温度以上で加熱融着した着色非球形粒子をトナー

【0040】本発明に用いるトナー粒子の体積平均粒径は、3~10μmを有するものが望ましい。更に、8μm以下、好ましくは3~6μmの範囲の微粒トナーが好適に用いられる。

【0041】本発明に用いられるトナー粒子を生成するための重合性単量体としては、当業界で公知のものをを用いることができ、特にラジカル重合性の単量体が好ましい。具体的には、ビニル芳香族系単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量

体、オレフィン系単量体等が挙げられる。これらの単量体は単独或いは2種以上を組み合わせ使用することも可能である。又、分子量を調整するために連鎖移動剤、或いは樹脂特性を改良するために架橋剤を使用することができる。

【0042】本発明に用いられるトナー粒子の着色剤としては、カーボンブラック、ジスアゾイエロー、キナクリドンレッド、フタロシアニンブルー等の公知の顔料を例示することができる。無論、上述したものに限定されるものではなく、顔料の代わりに磁性材料を内包し磁性トナーとしても使用可能である。着色剤のトナー粒子に対する含有量は、充分に着色しかつ離脱等の汚染を起こさないように、1~10重量%程度が好ましい。

【0043】本発明の現像剤は、キャリアとトナーを有する2成分現像剤であっても、又キャリアを用いない1成分現像剤であってもよい。2成分現像剤の場合に使用されるキャリアとしては、平均粒径がトナー粒径とほぼ同じものから500μmまでの粒子である。

【0044】キャリアの材質としては、鉄、ニッケル、コバルト、酸化鉄、フェライト、ガラスビーズ、粒状シリコン、磁性粉分散樹脂粒子等の種々のものが用いられる。又、これらの粒子の表面をアクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂等の被覆剤で被覆してもよい。

【0045】本発明において、2成分現像剤を調合する場合には、上記トナー、無機微粒子及び有機微粒子とともにキャリアを用いる。

【0046】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0047】《無機微粒子》ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理を施した体積平均粒径の異なるシリカ（A：75nm、B：30nm、C：16nm、D：160nm）を用いた。

【0048】《有機微粒子》攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた500mlのセバラブルフラスコに水250部、ラウリル硫酸ナトリウム（NaLS）0.1部を仕込み、窒素気流下で攪拌しつつ、内部の温度を70°Cに昇温させた。該温度が70°Cになった時点で、重合開始剤として過硫酸カリウム1.0部、又、分子量調整剤としてt-ドデシルメルカプタン（tDM）0.05部を添加し、溶解後スチレン（ST）10部、アクリル酸（AAc）0.3部の混合単量体を仕込み、2時間反応させた。

【0049】反応終了後、予め水200部、ラウリル硫酸ナトリウム1.5部にスチレン270部、メタクリル酸ノルマルブチル（BMA）30部、アクリル酸9.0部、ジビニルベンゼン（DVB）9.0部、n-ヘプタン45.0部を加えて作製しておいた単量体及び有機溶媒の混合乳化物を連続的に4時間かけ添加し、反応を行った。添加終了後、更に3時間の熟成を行った。

【0050】得られたエマルジョンは、不揮発分約40%、粘度40cps、pH=1.7であった。粒子は電子顕微鏡

で測定した結果、偏平面の直径Dが $0.5\mu\text{m}$ 、粒子の厚さdが $0.2\mu\text{m}$ 、(D/d)が2.5の凹部を有する偏平粒子であった。

【0051】有機溶媒の種類及び量、単量体(a)/単\*

\*量体(b)の重量比、モノマー組成を表1の如く変化させて有機粒子E~Iを得た。

【0052】

【表1】

	原料	有機微粒子				
		E	F	G	H	I
第一段反応	ST	10.0	10.0	2.0	10.0	
	MMA					10.0
	BMA			0.5		
	AAc	0.3	0.3	0.01	0.3	0.3
	DVB		0.1			
	NaLS	0.1	0.1	0.01	0.1	0.05
第二段反応	tDM	0.05	0.05	0.1	0.05	0.05
	ST	270.0		320.0	270.0	270.0
	MMA		300.0			
	AN					30.0
	BMA	30.0		30.0	30.0	
	AAc	9.0	15.0	2.0	9.0	15.0
第三段反応	DVB	9.0	3.0	10.0	9.0	
	NaLS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	n-ヘキサン	45.0	30.0			30.0
	i-オクタン					15.0
	n-デカン			75.0		
	トキシレン					
不揮発分(%)		40	41	41	42	40
pH		1.7	1.6	1.7	1.8	1.7
粘度(cps)		40	38	30	15	35
偏平面直径D( $\mu$ )		0.5	0.65	2.0		0.6
粒子厚さd( $\mu$ )		0.2	0.3	0.6		0.3
(D/d)		2.5	2.2	3.3		2.0
粒子径( $\mu$ )					0.4	
粒子形状		偏平状	同左	同左	球状	偏平状
流出開始温度(°C)		285	240	345	290	160

【0053】尚、表中のMMAはメタクリル酸メチルを、ANはアクリロニトリルを表す。

【0054】《トナー》蒸留水250mlにドデシル硫酸ナトリウム3.6335gを溶解し、顔料であるカーボンブラックを26.67g添加し、超音波ホモジナイザーmodelUS-150T〔株〕日本精機製作所製〕を用い攪拌を行いながら出力300 $\mu$ Aで1時間分散を行い、顔料分散粒径120nmの顔料分散液を得た。

【0055】攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた500mlのセパラブルフラスコに脱気済みイオン交換蒸留水235mlに上記顔料分散液15mlを添加し、更にスチレン25.33g、アクリル酸ノルマルブチル4.47g、メタクリル酸1.58g、t-ドデシルメルカプタン0.2gを加え、窒素気流下500rpmの攪拌速度で攪拌しつつ、内温を70°Cに昇温した。内温が70°Cになった時点で、過硫酸カリウム0.76gを脱気済みイオン交換蒸留水50mlに溶解した重合開始剤水溶液を添加し、7時間重合を行った後、室温まで冷却した。上記方法により粒径150nmの顔料複重合合体粒子分散液を得た。

【0056】攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた500mlのセパラブルフラスコに上記顔料複重合合体粒子分散液150mlを入れ、室温下250rpmで攪拌しつつ、塩化カリウム11.86gを蒸留水に溶解した塩化カリウム水溶液を添加し、次いでイソプロパノール35mlを添加した。この混合液を85°Cまで昇温し、6時間反応を行い室温まで冷却し、粒径 $5.42\mu\text{m}$ （島津製作所〔株〕製；レーザー回折粒度分布測定装置SALD-1100による）の非球形粒子を得た。更に、非球形粒子を濾過後、蒸留水に懸濁分散後、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を用いpH=13まで調整し、カルボン酸を完全解離状態にした後、洗浄を繰り返し電解質等の夾雑物を除去した後、濾過、乾燥を行い非球形重合トナーを得た。

【0057】《キャリア》平均粒径 $48\mu\text{m}$ の球形フェライト粒子にスチレン・アクリル樹脂を被覆したキャリアを用いた。

【0058】《定着装置》定着ローラとして、径60mmで表面をLTV層（低温反応型のシリコンゴム層）で形成した中空のアルミローラを、圧着ローラとして径60mmで

表面をHTV層（高温反応型のシリコーンゴム層）で形成した中空のアルミローラを用い、両ローラ中央部に600ワットハロゲンランプヒータを設けた構成とし、定着ローラにオイル塗布ローラ、クリーニングローラ、オイル規制ボードを付設した。又、定着ローラの温度は180℃に設定した。

#### 【0059】実施例1

非球形重合トナーに、外添剤Aと外添剤Eをそれぞれトナー100部に対して1.0部添加混合しトナーを得た。

【0060】トナー濃度7%でキャリアと混合して現像剤を得、これを用いて、コニカ(株)製9028複写機の定着装置を上記に改造して3万枚の連続コピー試験を行った。この時、初期と3万枚コピーした後の帯電量変化、現像トナー量変化、転写率変化、静電オフセットの有無を評価した。

#### 【0061】実施例2

外添剤を表2の如く変化させて得たトナーを用いて同様\*

\*の評価を行った。

【0062】

【表2】

事例	諸元	外添剤	
		無機微粒子	有機微粒子
実施例-1	1	A	E
	2	A	F
	3	B	E
比較例-1	1	A	無
	2	無	E
	3	C	E
	4	D	E
	5	A	G
	6	A	H
	7	A	I

【0063】実施例1及び2の結果を表3に示す。

【0064】

【表3】

事例	特性	帯電量 変化率	現像トナー量		転写率		静電オフセット 有無
			初期	3万枚	初期	3万枚	
実施例-1	1	91.2	1.02	0.96	95.2	91.2	○
	2	87.3	0.92	0.87	94.8	89.7	○
	3	88.1	0.95	0.91	93.4	88.1	○
比較例-1	1	58.4	0.85	0.34	86.4	49.8	○
	2	84.6	0.89	0.39	82.6	52.7	○
	3	48.3	0.82	0.36	84.5	50.1	○
	4	50.7	0.87	0.37	84.4	53.6	○
	5	34.6	0.83	0.38	88.8	50.8	○
	6	43.9	0.82	0.33	86.0	52.2	○
	7	52.8	0.84	0.32	85.9	54.6	×

【0065】

【発明の効果】実施例で実証した様に、本発明によれ

ば、帯電性が安定で、現像性及び転写性も良好であり、且つ静電オフセットの発生もない。